

医王石を用いた排水処理に関する実験的研究

金 成 英 夫*・山 田 慎 吾**

Experimental Study on a Waste Water Treatment Used Iō-stone

By Hideo Kanari* and Shingo Yamada**

Synopsis: It is the purpose of this paper to make use of Iō-stone which have property of ion exchange for waste water treatment. This paper studies principall the efficiency of ammonia nitrogen removal at the Iō-stone fillter method, in which used synthetic waste water as substrate. Other than this, we have conducted experimental research to PH of mixed liquor, the efficiency of COD removal and the phosphoric acid removal.

As the result, it show that ammonia nitrogen removal by Iō-stone is influenced on the consistency of ammonia nitrogen. On condition that consistency of ammonia nitrogen of the order of 15 mg/l, treatment efficiency is in the range of 95 to 20 per cent up to 200 BV.

要旨: 本論文は公共水域における富栄養化の一要因となっている窒素の除去を目的として、ジャーテスト等によりアンモニア吸着が認められる医王石を排水処理に利用するため、合成下水を用いて通水実験を行い、主にアンモニア態窒素の除去効果について調査し、そのほか、PH, COD および $\text{PO}_4\text{-P}$ 等の除去についても実験的に検討を加えたものである。

その結果、医王石によるアンモニア吸着は排水中のアンモニア濃度に影響され、15 mg/l 程度ならば通水量200 BV まで95~20%の処理効果率を保つことを実験的に示した。

1. 緒 論

排水中の窒素は、活性汚泥法では20~30%程度しか除去されず、放流水とともに水域に放出されるため、公共水域の富栄養化（赤潮、カビ臭、水の華等）の問題を引き起すとされている。特にアンモニア性窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）は富栄養化の原因物質となる以外に、

- ① $\text{NH}_4\text{-N}$ が水域で酸化されるとき窒素に対して4.56倍の酸素を消費するため、水中のDOの低下を生じる。
 - ② $\text{NH}_4\text{-N}$ は数 mg/l でも魚類等に悪影響を及ぼす¹⁾。
 - ③ $\text{NH}_4\text{-N}$ は塩素を消費するため、下水処理場での放流水の消毒効果を低減させる。
- などの弊害がある。このため、排水中のアンモニアの除去が求められる。

排水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ を直接効率よく除去する方法は、イオン交換法がすぐれている。この処理法は $\text{NH}_4\text{-N}$ を含む排水をイオン交換体に接触させると水中のアンモニウムイオンがイオン交換体に吸着され、それと平衡してイオン交換体からナトリウムイオンやカルシウムイオンが液中へ溶離する現象を利用した方法である。

イオン交換体は、母体の材質とその化学的性質から次のように分類される。すなわち、

イオン交換体	有機質 イオン交換体	強酸性陽イオン交換樹脂
		弱 "
		キレート樹脂
	無機質 "	強塩基性陰イオン交換樹脂
		弱 "
		有機物吸着樹脂
		天然ゼオライト
		合成 "

これらのうちで、工業的に水処理に用いられるのは大部分が有機質のイオン交換樹脂であるが、最近、下水の三次処理に天然ゼオライトを用いて二次処理水中に残留するアンモニアを除去する方法がいくつか研究されてい

*土木工学科 教授 工学博士

Professor, Civil Engineering Division, Dr. of Engineering.

**土木工学科

Technical Staff, Civil Engineering Division.

る²⁾。イオン交換処理法の問題点は、イオン交換体の再生によって高濃度のアンモニア廃液が発生することと、老朽した廃イオン交換体の処分である。

医王石は天然ゼオライトと同様にアンモニア吸着能をもつ鉱物で、豊富に含有するミネラル成分を利用して、土壌改良剤としても使用されている。したがって、排水中のアンモニアを吸着した医王石を直接耕地へ還元処分することも可能であり、イオン交換樹脂のような高濃度のアンモニア廃液の処理と廃イオン交換体の処分の問題が発生しない。

そこで、本研究は、アンモニア吸着能をもつ医王石を排水処理に利用する目的で行なったものである。このため、実験は最初にビーカーテストにより医王石の $\text{NH}_4\text{-N}$ 吸着特性について検討を行ない、つぎに濾過筒を用いて合成下水を通水させて、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の除去効果と処理水の pH, COD および $\text{PO}_4\text{-P}$ 等について実験的に検討を加えたものである。

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置

(1) 実験—I (ビーカーテスト)

ビーカーテストはジャーテストを用いて行なった。その概要を図1に示す。ジャーテストの回転数は 90 rpm とした。

(2) 実験—II (通水実験)

実験に用いた円筒型濾過装置の概要を図2に示す。医王石は約 10 mm 径のものをを用い、充填量は 7.4 kg である。

実験筒仕様

寸 法	$\phi 0.1 \text{ m} \times \text{H } 1 \text{ m}$
充填実積	0.00785 m^3

2.2 実験方法

(1) 実験—I

ビーカーテストに用いた医王石は粉末状とし、1 mm フルイを通過したものを用いた。

実験は所定濃度のアンモニア溶液（蒸留水+アンモニア標準液）500 ml に粉末状の医王石を 0.1~10.0 g/l の範囲で添加し攪拌時間を変えてアンモニアを吸着させた。静置沈殿後 No. 5 濾紙で濾過した濾液のアンモニア濃度を測定した。実験条件を表1に示す。

(2) 実験—II

下水2次処理水（以下原水という）として表2に示す合成下水を作成し、これを原水として次の条件で通水実験を行なった。

実験条件

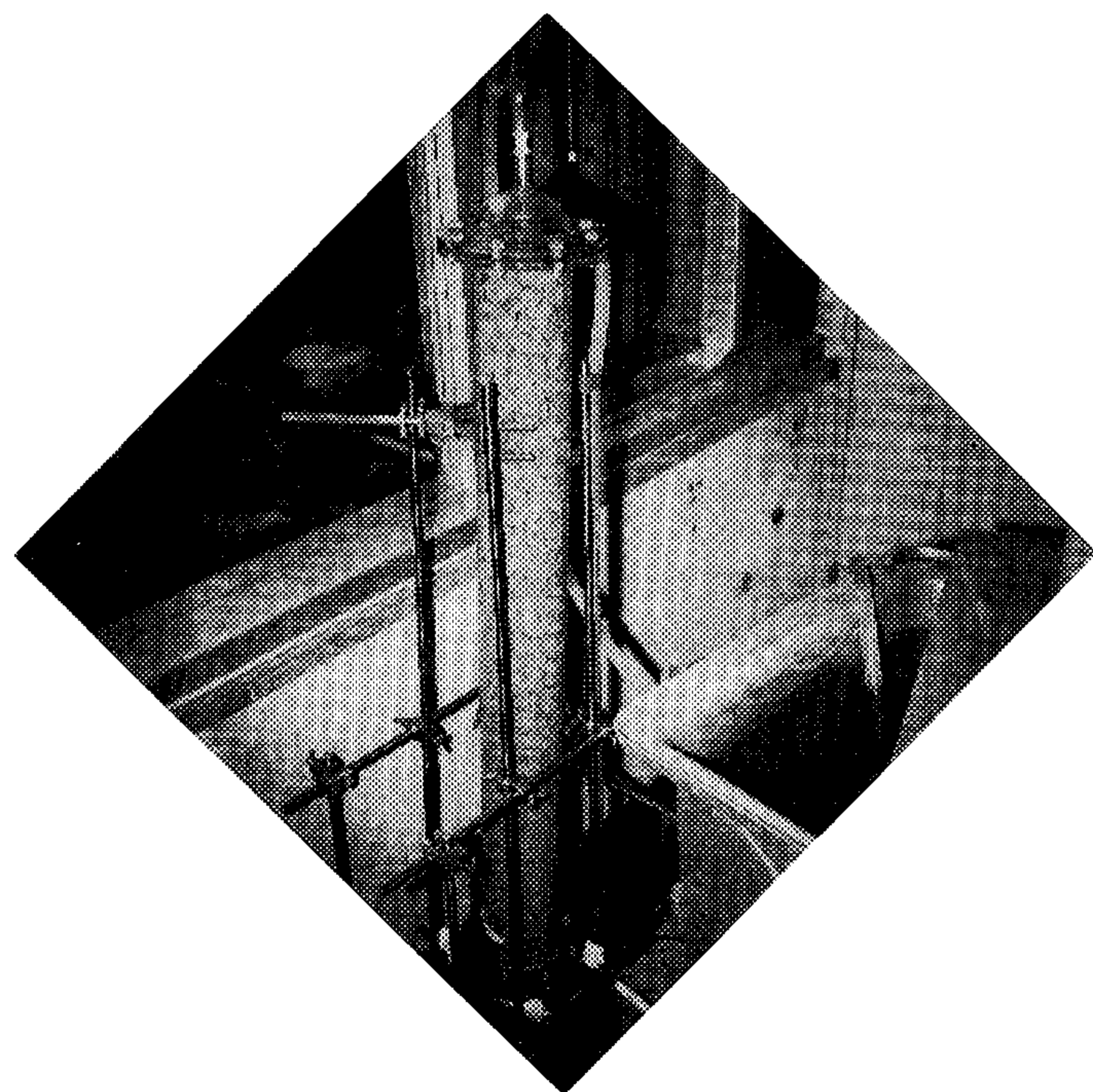


写真 医王石濾過筒実験装置

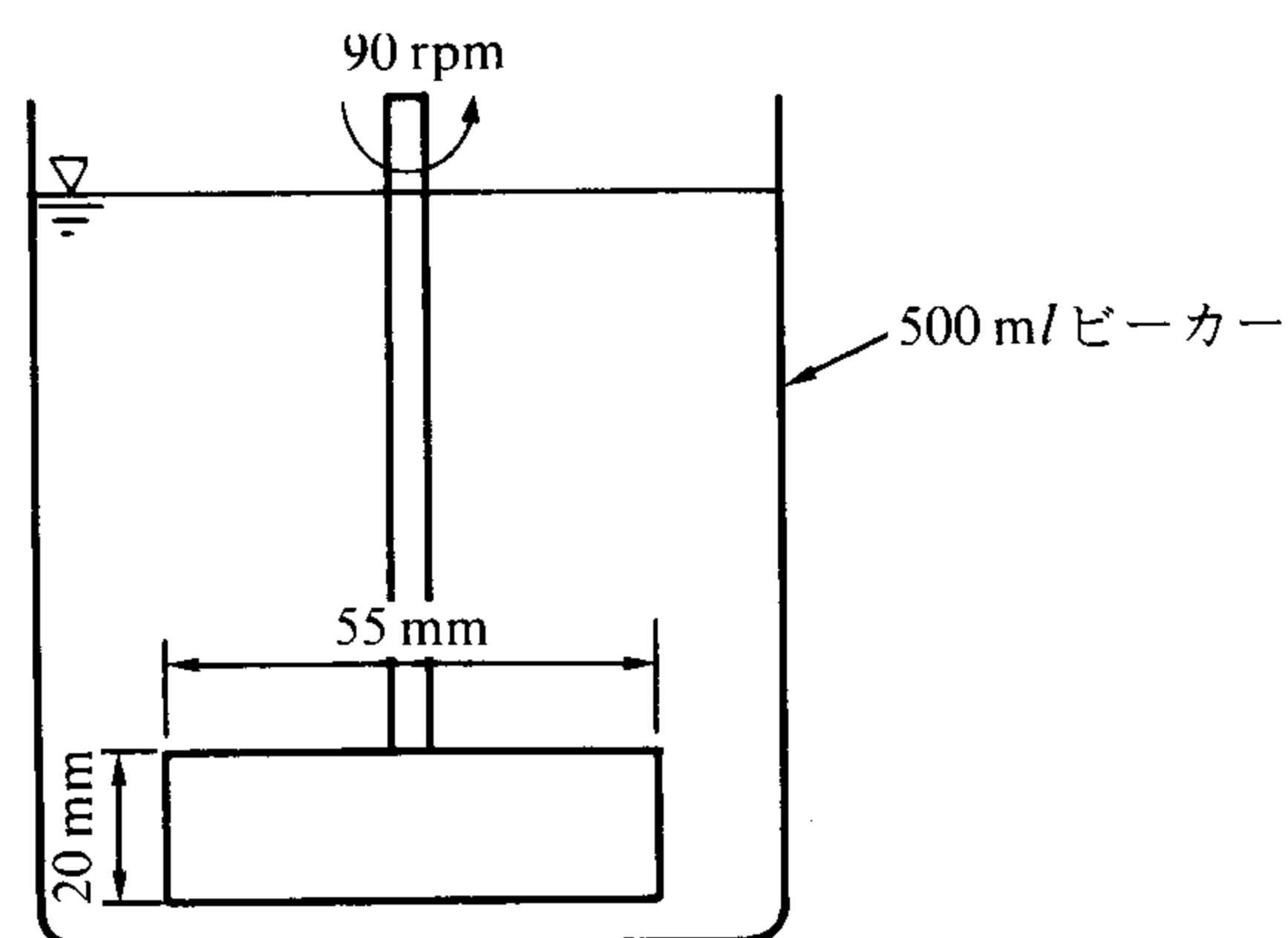


図1 ジャーテスト攪拌装置

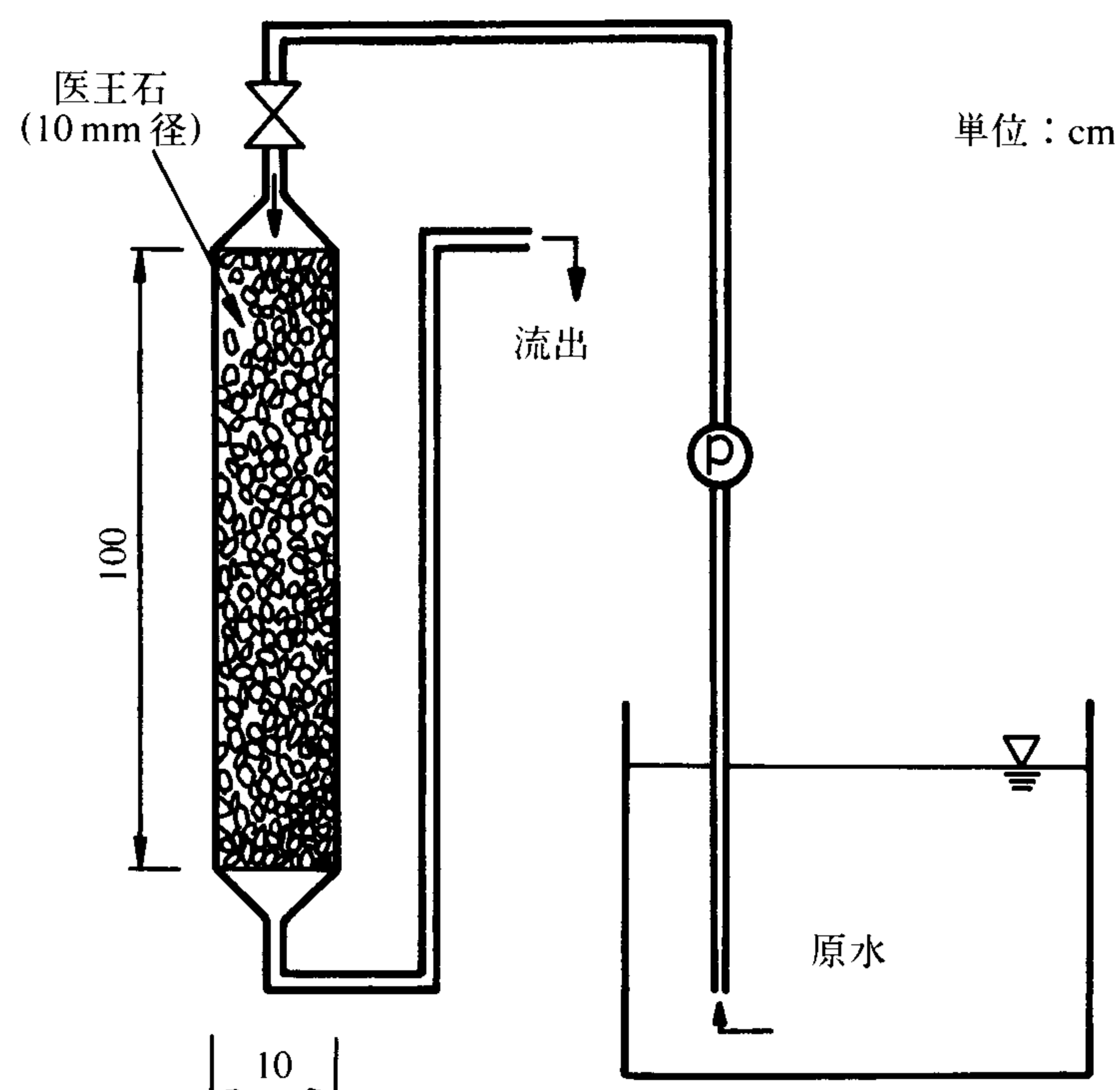


図2 実験装置の概略図

表 1 ビーカー試験条件

アンモニア溶液 (mg/l)	医王石添加量 (g/l)	ジャーテスト 攪拌時間 (分)
19.3	0.1, 0.5 1.0, 2.0 3.0, 5.0 10.0	60
26.7		30
21.9		5
57.3		5
7.7		5

- ① 通水方法：下向流
- ② 通水速度：LV=1.5 m/hr
- ③ 通水量：NH₄-N 飽和点(貫流容量)までのBV
- (3) 水質分析
- 項目と方法を表 3 に示す。

3. 実験結果と考察

3.1 アンモニア吸着能 (実験-I)

図 3 に医王石添加量とアンモニア除去率との関係を示した。この図から医王石によるアンモニア除去が認められる。アンモニアの除去率は医王石の添加量が増すほど高くなることがわかる。

一般に鉱物によるアンモニア除去の原理は、天然のフッ石 (Zeolite) に代表される無機イオン交換反応とされている。天然ゼオライトはシリカ、アルミナを主成分と

表 2 合成下水の組成

成 分	mg/l	水質 (mg/l)
グルコース	20	COD=15 NH ₄ -N=14
ペプトン	7	
KH ₂ PO ₄	6	
(NH ₄)SO ₄	70	
BOD 用 A~D 液	各0.1ml/l	

※希釈は水道水使用

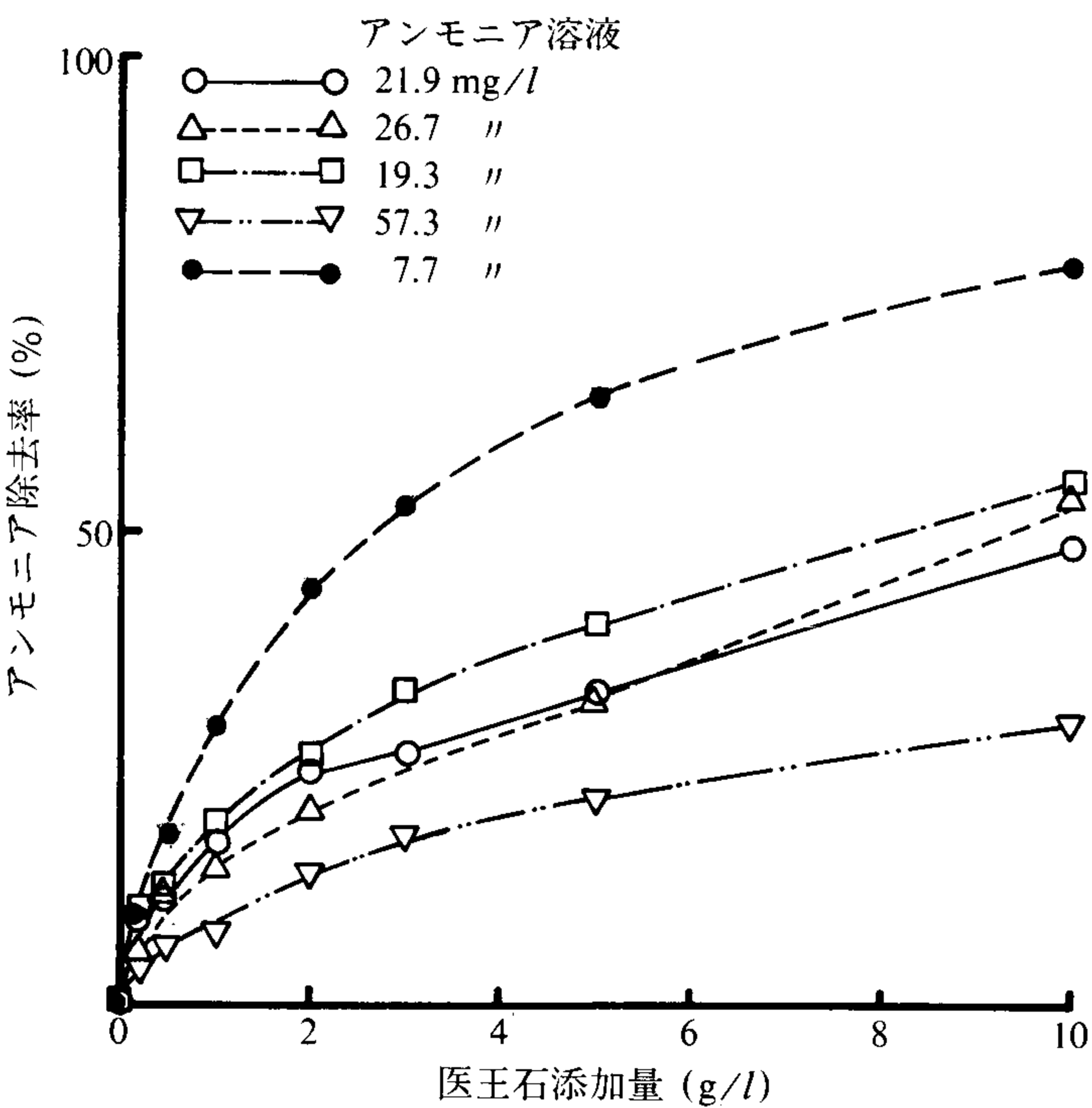


図 3 医王石添加量とアンモニア除去率との関係

しているが³⁾、表 4 に本実験に用いた医王石の成分を示す。表 4 より、医王石の主成分もシリカとアルミナから構成されていることがわかる。このことより、天然ゼオライトと同様のイオン交換性を医王石がもっていると考えると、アンモニアと医王石との反応は



で表わされる。ここに M：アンモニウムイオンと交換する医王石内部の陽イオン，ZM：M イオンのイオン価である。このときの平衡関係は次式で与えられる。

$$K_M^{NH_4} = \frac{[R\cdot NH_4]^{ZM}[M]}{[R\cdot M][NH_4]^{ZM}} \tag{2}$$

K_M^{NH₄} は選択係数とよばれ、K_M^{NH₄} が大きくなるにつれて反応は右辺に進みやすく、NH₄ イオンが吸着されやすくなる。

貫流容量はイオン交換体が本来もっている全イオン交換容量に支配されるが、被処理水のイオン組成、濃度、温度および接触時間などの物理化学的条件やイオン交換

表 3 水質分析項目と方法

項 目	試 験	分 析 方 法	分 析 頻 度
水温	原水・処理水	アルコール温度計	通水量 500l に 1 回
PH	"	ガラス電極法	通水量1000l に 1 回
COD	"	過マンガン酸カリウム法 (酸性)	通水量 500l に 1 回
BOD	"	ATU ウィンクラーアジ化ナトリウム変法	1 回
NH ₄ -N	"	蒸留滴定法	通水量 500l に 1 回
PO ₄ -P	"	モリブデン青法	0~500l で 2 回

表4 医王石成分表

けい酸全量	(SiO_2)	65.55 %
可溶性けい酸	(〃)	0.20 〃
苦土全量	(MgO)	1.61 〃
く溶性苦土	(〃)	0.15 〃
石灰全量	(CaO)	2.38 〃
アルカリ分	(〃)	1.40 〃
アンモニア性窒素	(N)	0.005 〃
硝酸性窒素	(〃)	0.02 〃
りん酸全量	(P_2O_5)	0.02 〃
加里全量	(K_2O)	1.50 〃
酸化ナトリウム	(Na_2O)	1.86 〃
酸化鉄	(Fe_2O_3)	3.06 〃
酸化アルミニウム	(Al_2O_3)	14.79 〃
マンガン	(MnO)	0.05 〃
亜鉛	(Zn)	0.01 〃
モリブデン	(Mo)	0.006 〃
ほう素	(B)	0.01 〃
チタン	(Ti_2O)	0.22 〃
P	H	7.8

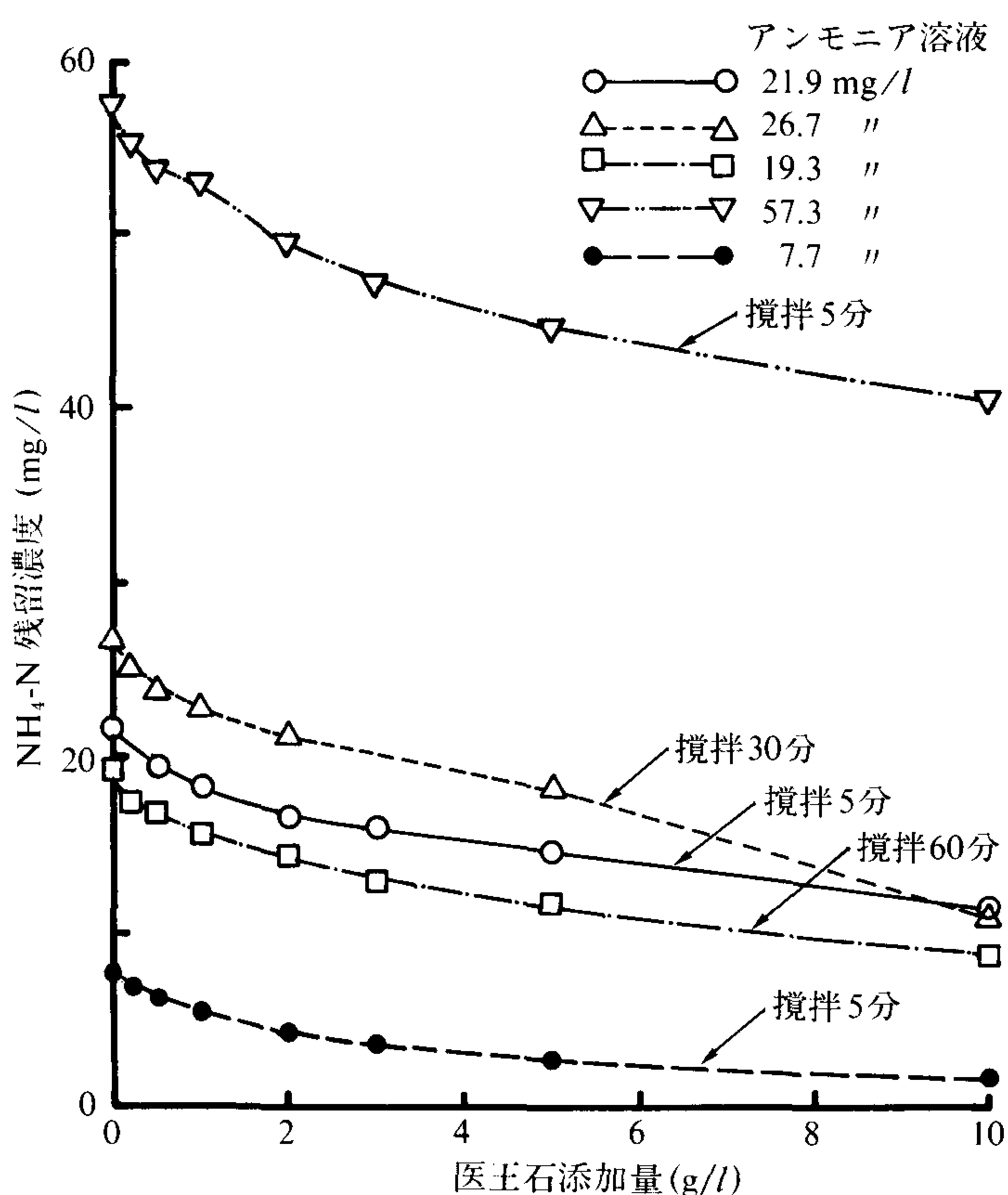
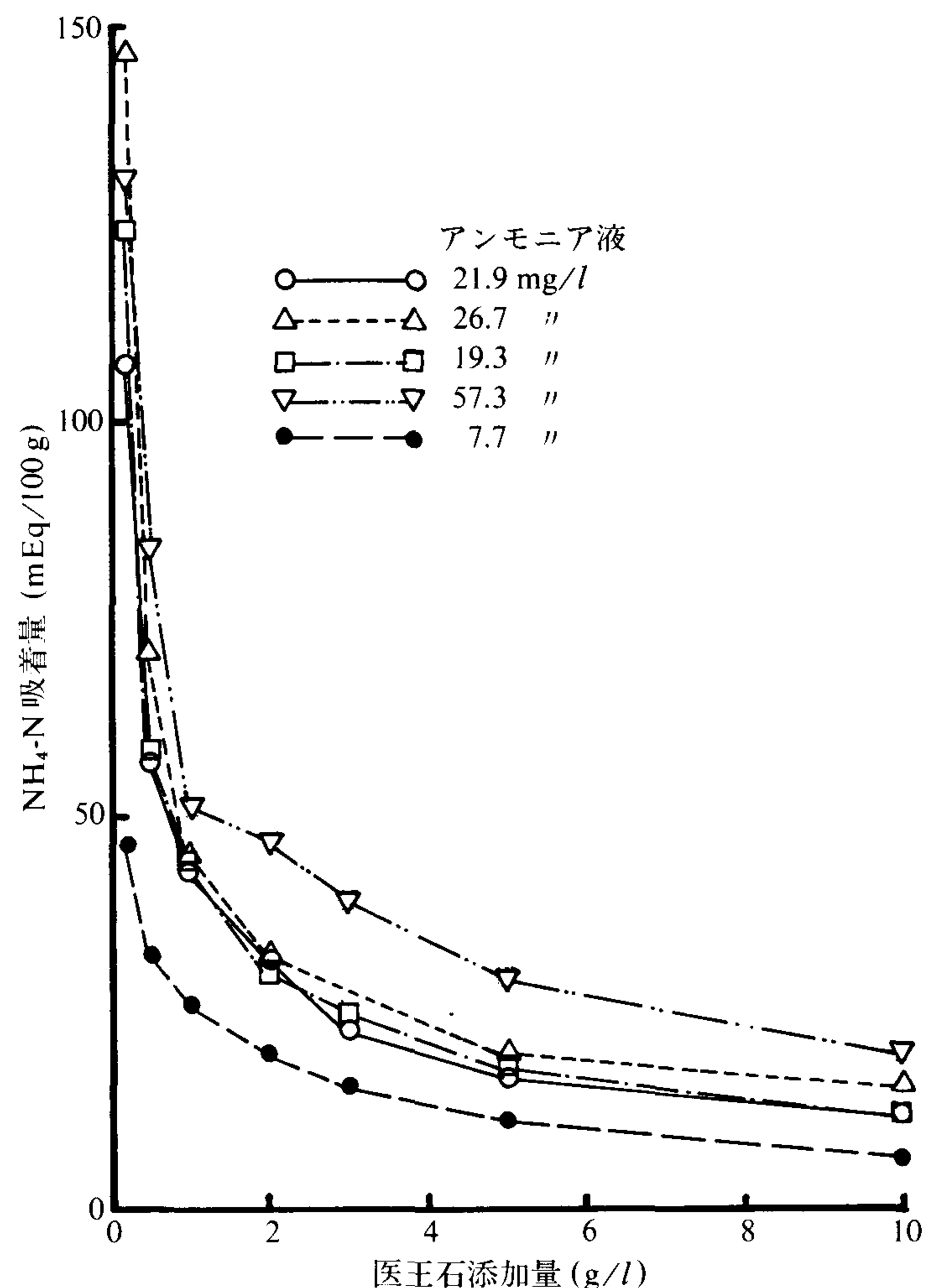


図4 医王石添加量とアンモニア残留濃度との関係

体の再生条件の影響をうける⁴⁾。図4に医王石添加量と $\text{NH}_4\text{-N}$ 残留濃度との関係を示した。図4より、医王石の添加量が増加すると $\text{NH}_4\text{-N}$ 残留濃度が低下することがわかる。また、5～60分の範囲では攪拌時間はアンモ

図5 医王石添加量と $\text{NH}_4\text{-N}$ 吸着量との関係

ニア除去にほとんど影響せず、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 溶液の濃度が $\text{NH}_4\text{-N}$ 残留濃度に大きく影響していることがわかる。さらに、図5は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 溶液の濃度が高い方が $\text{NH}_4\text{-N}$ 吸着量が大きくなっていることを表わしている。この図5より、実験に用いた医王石のイオン容量を推定すると約50 mEq/100gとなる。この値は表5に示した代表的天然ゼオライトのイオン交換容量と比較すると1/5から1/20程度である。

3.2 通水実験 (実験Ⅱ)

図6に合成下水の通水実験における通水量の経日変化を示す。通水実験期間は38日間で全通水量は483 BVである。合成下水を用いた実験としては比較的早く医王石に生物膜が付着し実験開始後4日目に目視で確認できた。これは、医王石がミネラル成分の多い鉱物のため微生物が繁殖しやすい条件となっているためと考えられる。また、実験開始後29日目には生物膜の除去を目的として、医王石を濾過筒から取り出して医王石の表面を洗浄した。

以上のように、医王石はアンモニア吸着能をもっているだけでなく、豊富なミネラル成分が生物学的および化学的に微生物に影響を及ぼすと考えられるので実験Ⅱで

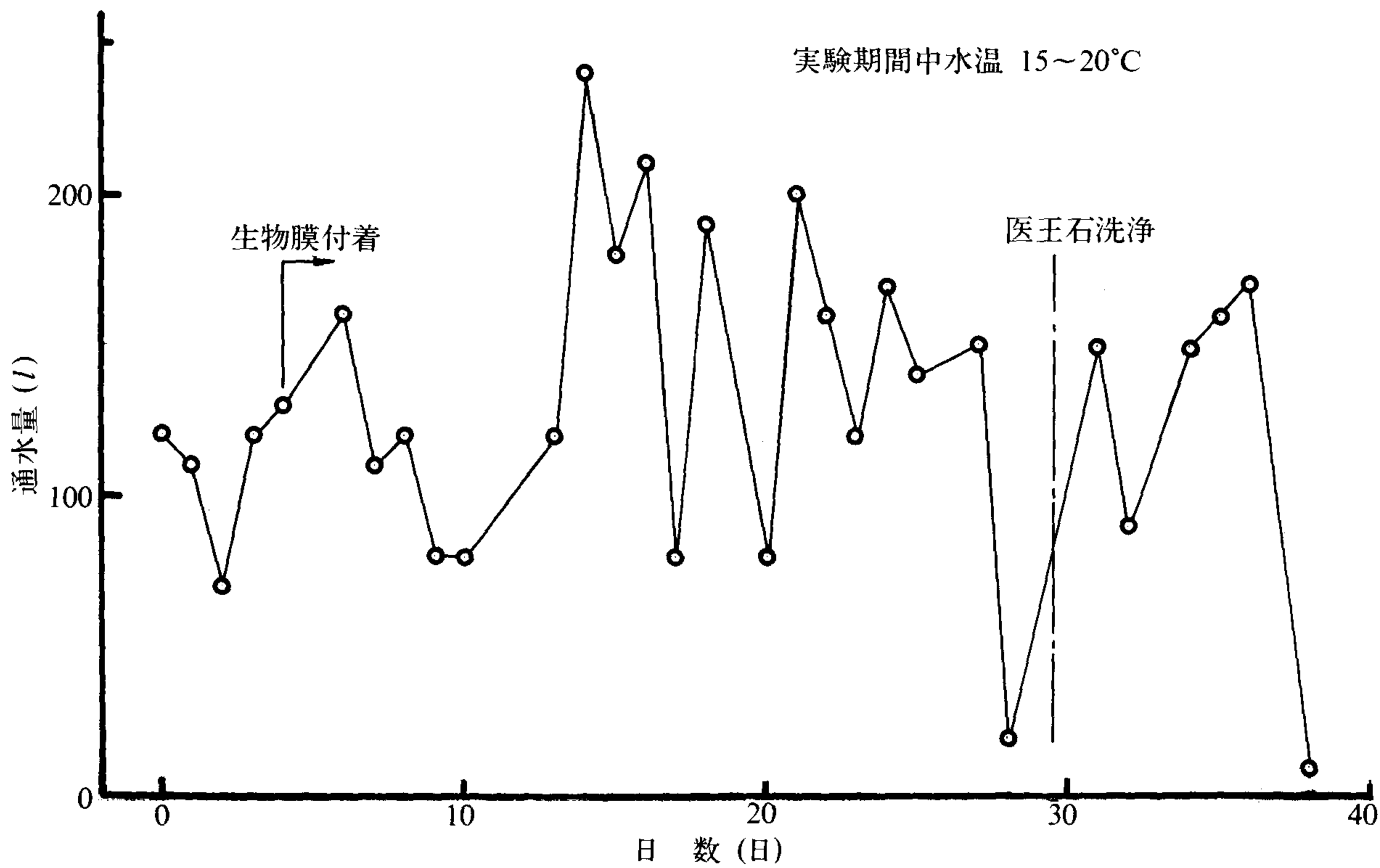


図6 処理水量経日変化

表5 天然ゼオライトのイオン交換容量

	化 学 式	陽イオン交換量 (mEq/100 g)
繊維状ゼオライト		
edingtonite	$\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	390
natrolite	$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	530
scolecite	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	500
層状ゼオライト		
stilbite	$(\text{Na} \cdot \text{Ca}_{0.5})[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	320
heulandite	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	330
立体構造ゼオライト		
analcite	$\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	450
mordenite	$(\text{Ca}_{0.5}\text{Na})[\text{AlSi}_5\text{O}_{12}] \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$	230
chabazite	$(\text{Ca}_{0.5}\text{Na})[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	400
faujasite	$(\text{CaNa}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}] \cdot 6.6\text{H}_2\text{O}$	390
Felspathoids		
leucite	$\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$	460
sodalite	$\text{Na}[\text{AlSiO}_4] \cdot 2/3\text{NaCl}$	920
ultramarine	$\text{Na}[\text{AlSiO}_4] \cdot 1/3\text{Na}_2\text{S}_x$	830
cancrinite	$(\text{NaCa}_{0.5})[\text{AlSiO}_4] \cdot 2/3(\text{Na}_2 \cdot \text{Ca})\text{CO}_3$	1090
その他の粘土		
montmorillonite	$\text{Na}_{0.67}[\text{Al}_{0.33}\text{Mg}_{0.67}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]n\text{H}_2\text{O}$	80—110
illite	$(\text{NaK})_{1.2}[\text{Si}_{6.9}(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})_{5.4}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]n\text{H}_2\text{O}$	20— 35
attapulgite	$\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	20— 30

はNH₄-N除去のみでなく，COP，pH，燐等についても検討を加えた。

① NH₄-N（アンモニア性窒素）

図7は通水量（BV）と原水および処理水のNH₄-N

並びにNH₄-N除去率の関係を示したものである。この図から通水開始当初は，医王石による高いNH₄-N除去が認められる。NH₄-N除去率は通水開始当初の95％から，200 BV 以後は約20％程度に低下している。したが

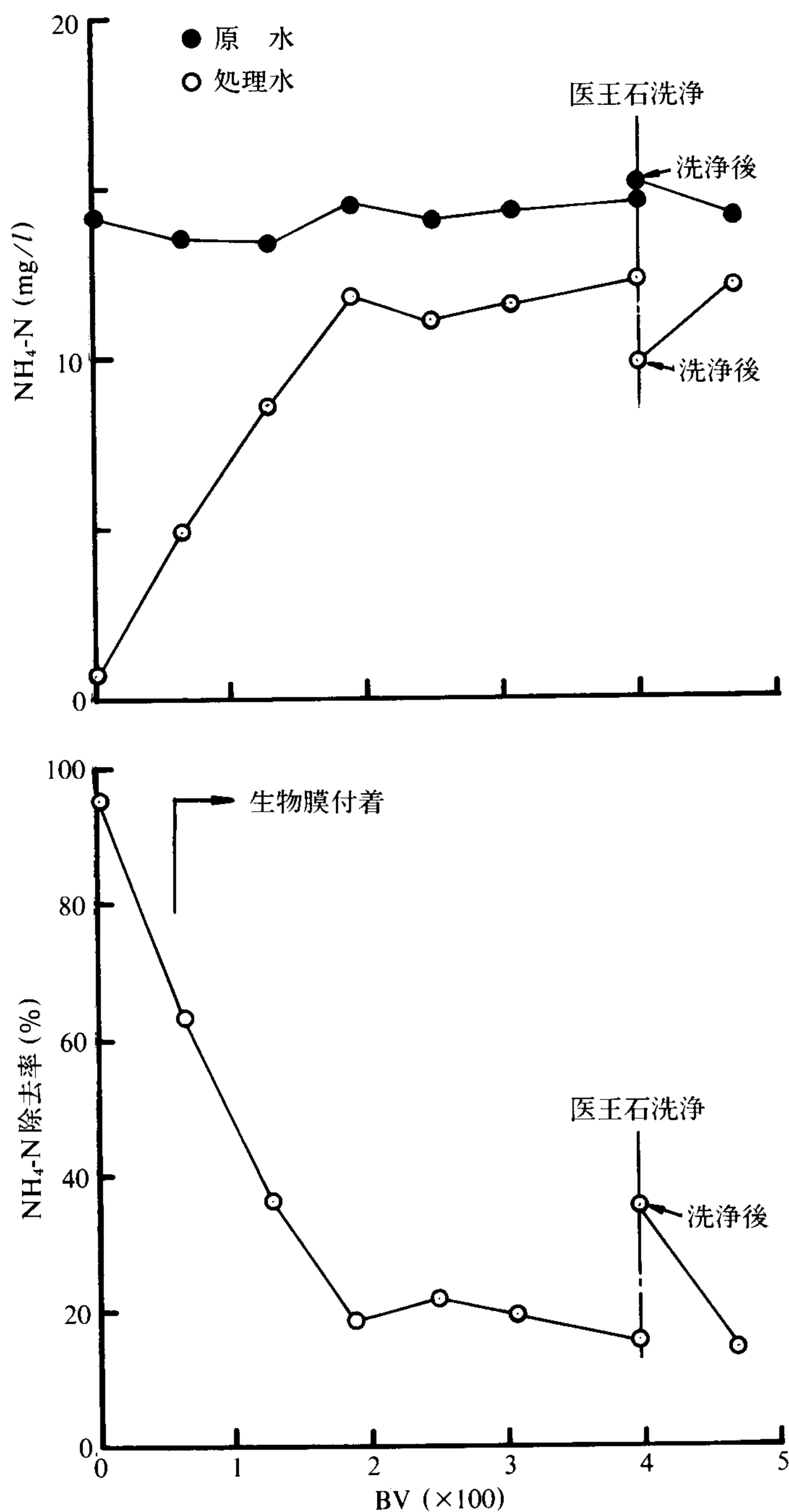


図7 通水量と NH₄-N 濃度・除去率との関係

って、本実験の場合、この図から貫流容量 200 BV 程度であることがわかる。

原水を通水すると医王石表面に生物膜が付着する。本実験の場合、通水量 57 BV 付近で生物膜が医王石表面に付着しているのが確認された。この生物膜は医王石表面全体を覆うため、医王石による NH₄-N 除去に障害となると考えられる。しかし、一般にこの生物膜による硝化反応により NH₄-N も除去される⁵⁾。このことから、通水量 200 BV 以上の NH₄-N の除去は生物膜の硝化作用によるものであるかを明らかにする目的で、医王石を取り出し、水洗いし、表面の生物膜を除去して再び通水実験を行った。その結果、洗浄直後は図7に示すように除去率が35%まで回復したが、その後通水量 470 BV 前後では15%まで低下した。以上のことから、医王石は通

水当初高い NH₄-N 除去能を有しているが、医王石の活性のため生物膜が付着しやすく、医王石の NH₄-N 飽和量以前に表面に付着した生物膜の通水抵抗により医王石表面に到達する NH₄-N 量が減少するため、除去率が低下したものと考えられる。このため、生物膜付着後は、生物による硝化作用と医王石による NH₄-N 吸着作用とによりゆっくりとした速度で NH₄-N が除去されるものと推察される。そこで、医王石の全 NH₄-N 交換容量に対する NH₄-N 吸着量の有効率を求めてみると、通水期間の全アンモニア除去量は 17.9 g (生物による NH₄-N 除去も含む)、実験Ⅱに用いた 7.4 kg の医王石のイオン交換量は

$$50 \text{ mEq}/100 \times 17 \times 7.4/100 = 62.9 \text{ g}$$

であることから有効率はほぼ30%となった。

以上の検討結果から、医王石は通水当初、高い NH₄-N 除去率を有しているが、通水量の増大とともに除去率が急激に低下していることより、医王石の表面付近のみが NH₄-N の吸着に有効に作用し、医王石内部は NH₄-N の吸着に有効に作用していないものと考えられる。

② COD (化学的酸素要求量)

図8は通水量 (BV) と原水および処理水 COD, 並びに COD 除去率を示したものである。この図から、通水開始時は COD は全く除去されないことから、医王石自体には COD 除去効果はないことがわかる。通水開始後速やかに生物膜が付着 (57 BV 付近) し、生物作用により COD 除去率が急激に増加し、除去率60~65%で安定している。

COD 除去は、以上のように生物作用によるものであることが、医王石の洗浄によって COD 除去率が低下していることからわかる。

③ pH

表6は通水量と原水および処理水の pH である。通水開始直後は表4に示す医王石の性質 (pH 7.8) の影響をうけ処理水の pH が7.45と弱アルカリを示している。その後は原水および処理水の pH にほとんど差異はなくなっている。

④ BOD (生物化学的酸素要求量)

BOD については通水量 64BV において測定を行った。その結果を COD と共に表7に示す。

BOD と COD は相関関係を示すと考えられるため、BOD 除去率も図8のような形態を示すものと推察される。

⑤ PO₄-P (リン酸)

表8に通水開始直後と通水量 64 BV における原水お

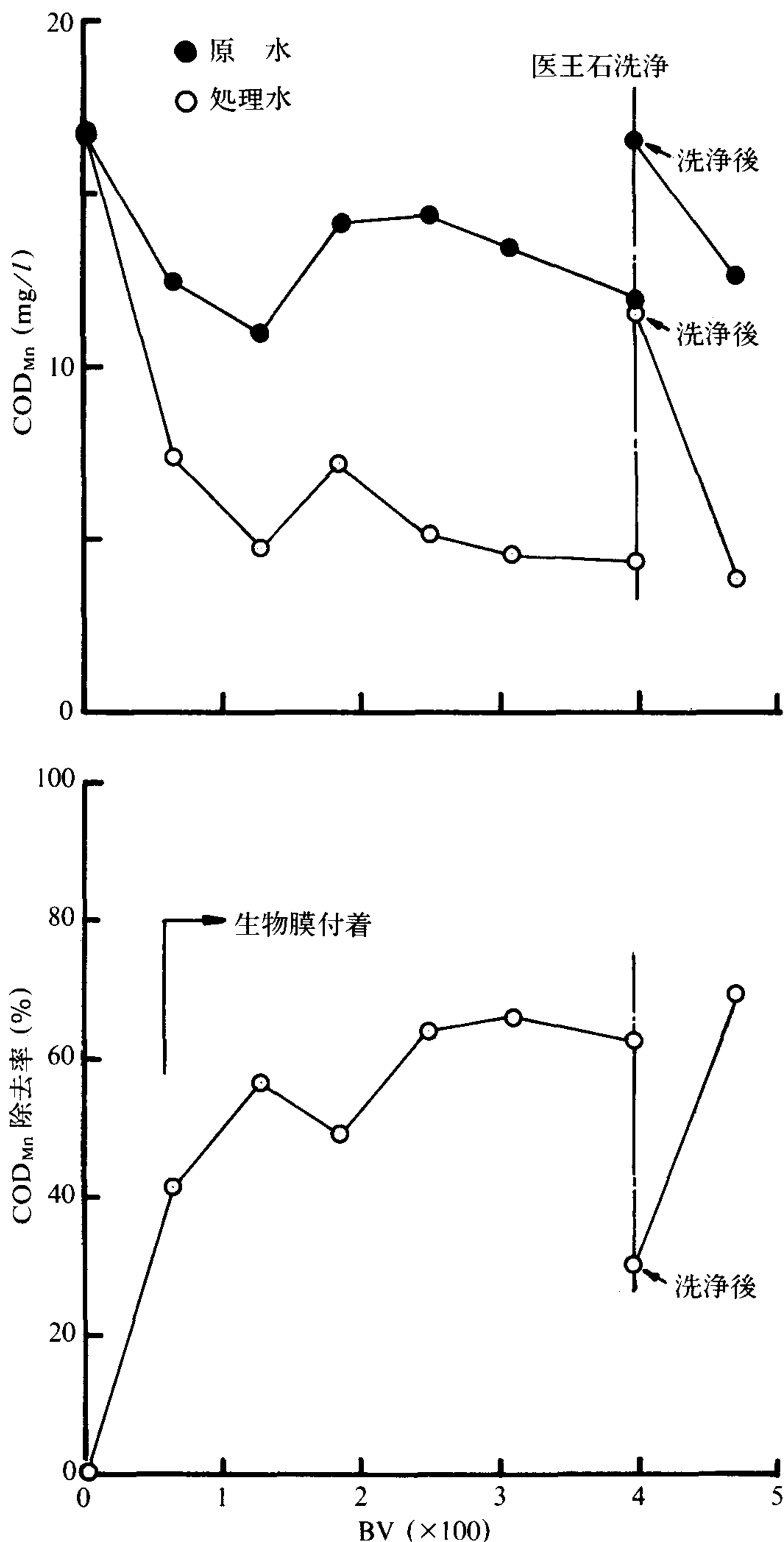


図8 通水量と COD 濃度・除去率との関係

よび処理水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を示す。この表からは、1 mg/1 程度の減少がみられるが、分析精度および分析回数 (2 回) 等を考慮すると $\text{PO}_4\text{-P}$ の大幅な除去はないものといえる。

ある種のイオン交換体、たとえば強塩基陰イオン交換樹脂 (塩素形) や強酸性陽イオン交換樹脂 (第二鉄形) が、リン酸を吸着することができることが知られている⁶⁾が、医王石は吸着しないものと思われる。

3.3 医王石の再生

通水実験終了後、実験Ⅱに用いた医王石の全量について、天然ゼオライトと同様に NaCl を用いて再生を行った。手順は、まず、生物膜を取り除くため医王石を水洗いし、その後 10% NaCl 溶液 5 リットル中に 10 時間ほど浸漬し、 Na^+ と吸着した NA_4^+ を置換させた。その

表6 通水量と PH

通水量 (BV)	原 水	処理水
0	6.99	7.45
64	6.80	6.80
187	6.90	6.73
306	6.85	6.80

表7 通水量64BVにおける BOD および COD

項 目	原水 (mg/l)	処理水 (mg/l)	除去率 (%)
BOD	10.6	5.44	48.7
COD	12.4	7.28	41.3

表8 通水量と $\text{PO}_4\text{-P}$

通水量 (BV)	原水 (mg/l)	処理水 (mg/l)
0	7.4	6.6
64	8.2	7.1

表9 再生処理排水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度

試 料	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)
水 洗 い 排 水	1.46
再 生 廃 液	730

時の医王石を水洗いした排水および再生 (NaCl) 廃液中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を表 9 に示す。全 $\text{NH}_4\text{-N}$ 吸着量と再生で溶離した $\text{NH}_4\text{-N}$ 量とは一致しなかったが、定性的には、天然ゼオライトと同じイオン交換性を示している。

再生後の医王石を用いた通水実験は、行わなかった。

4. 結 論

アンモニア吸着能をもつ医王石を排水処理に利用する目的で行なった実験結果をまとめると次のようになる。

- (1) 医王石のアンモニア吸着能は 50 mEq/100 g 程度であり、天然ゼオライトのそれと比較すると、かなり吸着能は小さい。
- (2) 医王石によるアンモニアの吸着は排水と接触後 1～2 分で終了し、原水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が高いほど、吸着能は大きくなる。
- (3) アンモニア性窒素は通水開始当初、95% 程度の高い除去率を示すが、通水量の増加とともに除去率は低下し、通水量 200 BV 程度で約 20% にまで低下する。
- (4) 通水量 200 BV 以上では、通水量にかかわらずアン

モニア性窒素の除去率は20%前後を示しているが、これは、医王石表面に付着した生物膜の硝化作用によるものである。

- (5) 医王石には、BOD, COD および $\text{PO}_4\text{-P}$ の除去能力は持っていない。
- (6) 医王石は通水当初に高いアンモニア性窒素の除去特性を示していることから、医王石内部には原水が浸透せず、医王石の表面付近のみがアンモニア性窒素の除去に有効に作用していると考えられる。このため、医王石の粒径を小さくし、あるいは、粉末状にし、比表面積を相当大きくした場合のアンモニア性窒素の除去特性について実験的に検討してみることが大切である。

(原稿受付 昭和62年 9 月28日)

参 考 文 献

- 1) 川本信之：“養魚学総編”，恒星厚生閣，628，(1965)
- 2) Sanitary Engineering Reseach Laboratory, Univ. of Colifornia, PB Report 211605, Sep (1971)
- 3) 井出哲夫編：“水処理工学”技報堂，463～464 (1976)
- 4) Dow Chemical: Idea±Exchang, 2, No. 2 (1972)
- 5) 金成英夫，山田慎吾：長時間曝気法によるし尿の窒素除去に関する実験的研究，国土館大学紀要，No. 17, pp. 14～21 (1984)
- 6) Zajicek, O. T.: PB Report 199914, Jaly (1969)